

UTGe(T=Ni ,Pd ,Pt)の磁性と伝導

著者	川又 修一
号	1196
発行年	1991
URL	http://hdl.handle.net/10097/25146

氏名・（本籍）	かわ 川 また 又 しゅう 修 いち 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1 1 9 6 号
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	UTGe (T=Ni, Pd, Pt) の磁性と伝導
論文審査委員	(主査) 教 授 小松原 武 美 教 授 中 川 康 昭 教 授 山 口 康 男

論 文 目 次

第 1 章 序論

1-1 ウラン化合物の電子状態

1-2 3 元化合物 UTX

1-2-1 Fe₂P (ZrNiSi) 型

1-2-2 CeCu₂ (TiNiSi) 型

1-2-3 CaIn₂型

1-2-4 MgAgAs 型

1-3 本研究の目的

第 2 章 実験方法

2-1 試料作製

2-1-1 多結晶試料

2-1-2 単結晶試料

2-2 測定方法

2-2-1 磁化

2-2-2 中性子回折

2-2-3 電気抵抗

2-2-4 比熱

第3章 測定結果

3-1 結晶構造

3-2 UNiGe の単結晶

3-2-1 磁化

3-2-2 中性子回折

3-2-3 電気抵抗

3-2-4 比熱

3-3 UPdGe 単結晶

3-3-1 磁化

3-3-2 中性子回折

3-3-3 電気抵抗

3-3-4 比熱

3-4 UPtGe 単結晶

3-4-1 磁化

3-4-2 中性子回折

3-4-3 電気抵抗

3-4-4 比熱

3-5 UNi_{1-x}Pd_xGe, UPd_{1-y}Pt_yGe 多結晶

3-5-1 格子定数

3-5-2 磁化

3-5-3 電気抵抗

3-5-4 比熱

第4章 考察

4-1 磁気構造と交換相互作用

4-1-1 絶対零度におけるスピン配列 (一般論)

4-1-2 UGe におけるスピン配列

4-2 磁気構造と電気伝導

4-2-1 Magnetic Superzone の効果と電気伝導

4-2-2 UPdGe における sinusoidal 相

4-3 UGe における 5 f 電子の状態

第5章 まとめ

謝辭

参考文献

論文内容要旨

1. 序論

ウラン原子は 5 f 電子を持っている。その 5 f 電子の波動関数の広がりバンド・モデルで記述される鉄族金属の 3 d 電子と局在モデルで説明される稀土類金属の 4 f 電子の間である。そのために単体のウランの 5 f 電子の性質は基本的にバンド・モデルで説明されるが、ウラン化合物には遍歴的性質を示すものから局在的性質を示すものまで様々な物質が存在する。さらに重い電子系や重い電子の超伝導といった異常現象も見られる。

本研究ではウラン化合物の 5 f 電子における遍歴的性質と局在的性質の中間の物性を調べるために、3 元化合物である UTX 系 (T: 遷移金属元素; X: III, IV 属元素) に着目した。UTX 系では X が Si 並びに Ge の化合物の報告はほとんどなかったことから、重い電子系物質探索を兼ねて UTGe において T を Ni から Pd さらに Pt と変えた試料を作製した。結晶構造を同定し、さらに磁化、中性子回折、電気抵抗並びに比熱を測定することにより物性を系統的に調べた。

2. 実験方法

$\text{UNi}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Ge}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) 及び $\text{UPd}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Ge}$ ($y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) 多結晶試料は東北大金研 α 放射体実験室においてアーク溶解により作製した。また UTGe (T: Ni, Pd, Pt) の単結晶試料は東北大金研大洗施設においてトリ・アーク炉を用いた cz 法により作製した。

結晶構造は粉末 X 線回折及び単結晶中性子回折により決定した。磁化測定は 60 kOe 以下の磁場中において試料振動型装置により行った。一部の試料についてはハイブリッド・マグネットにより 270 kOe までの高磁場中でも測定した。中性子回折測定は日本原子力研究所に設置された東北大金研の装置 KID により行った。電気抵抗は 60 kOe までの磁場中において直流並びに交流 4 端子法により測定した。また比熱はゼロ磁場において断熱ヒート・パルス法により測定した。

3. 測定結果

3-1 結晶構造

粉末 X 線回折の測定結果は UTGe (T: Ni, Pd, Pt) のいずれにおいても CeCu_2 型 (斜方晶) の構造であるとしてほぼ説明された。ここで Cu サイトの T と Ge がオーダーした場合には結晶構造は TiNiSi 型になる。X 線回折ではウラン原子からの回折が大きく、T と Ge のオーダーの有無を判定することは難しい。しかしながら単結晶による中性子回折により CeCu_2 型では現れない $h+K+1$ の値が奇数の反射が観測された。したがって結晶構造は TiNiSi 型と決定された。この構造の特徴はウラン原子が a 軸方向に沿ってジグザグ・チェーンをなしていることで

ある。以下に述べるように UTGe (T: Ni, Pd, Pt) の磁気構造は何れも a 軸方向には強磁性結合であることがわかった。

3-2 UNiGe

磁化の温度依存性から T_N が 42 K の反強磁性体であることがわかった。中性子回折により反強磁性状態での磁気構造は磁気モーメントが c 軸に平行であり、磁気単位胞と化学単位胞が一致する単純反強磁性であると決定された。図 1 にこの磁気構造を bc 面に投影して示す。図で実線と点線の丸印それぞれは互いに紙面に垂直に a/2 ずれているものを示している。

磁場が b 及び c 軸に平行な場合には 150 kOe 以下においてメタ磁性転移が観測された。一方電気抵抗は T_N 以下で単調に減少した。また 60 kOe 以下の磁場では電気抵抗の磁場依存性は見られなかった。

3-3 UPdGe

磁化の温度依存性から 28 k 以下では強磁性であり、28 k から 50 k までの温度領域では反強磁性であることがわかった。中性子回折により強磁性相及び反強磁性相の磁気構造を決定した。強磁性相の磁気構造は磁気モーメントが c 軸から b 軸に 36° 傾いた単純強磁性であることがわかった。また反強磁性相では磁気モーメントが c 軸に平行であり磁気モーメントも c 軸に沿って約 3 倍周期で伸び縮みする縦 sinusoidal 構造であることがわかった。図 2 及び 3 にそれぞれ強磁性相並びに sinusoidal 相の磁気構造を示す。UNiGe の場合と同様に bc 面に投影して示している。

反強磁性の温度領域では 60 kOe 以下の磁場中でメタ磁性転移が観測された。一方電気抵抗は反強磁性の温度領域で温度の減少に伴い減少し、さらに強磁性転移に伴い大きく減少した。さらに 60 kOe 以下で電気抵抗の磁場依存性を調べた。その結果反強磁性の温度領域ではメタ磁性転移に伴う電気抵抗の減少が観測された。

3-4 UPtGe

磁化の温度依存性から T_N が 50 k の反強磁性体であることがわかった。中性子回折により反強磁性状態での磁気構造は磁気モーメントが bc 面内にあり Q ベクトルが b 軸に平行な cycloid 構造であることがわかった。図 4 に磁気構造をこれまでと同様に bc 面に投影して示す。

4.2 k において磁場が c 軸に平行な場合 270 kOe 付近でメタ磁性転移が観測された。一方 T_N 付近から温度の減少に伴い電気抵抗の増大が観測された。また 60 kOe 以下の磁場では電気抵抗の磁場依存性は見られなかった。

3-5 UNi_{1-x}Pd_xGe, UPd_{1-y}Pt_yGe 多結晶

粉末 X 線回折による格子定数の組成依存性を調べた。a 及び b の値の組成依存性はあまり大きくなく、一方 c の値の組成依存性は大きかった。

磁化測定により Ni と Pd の混晶では逐次磁気転移が観測された。単結晶の磁気構造から推察して高温相は sinusoidal 構造であり、また低温相は Ni rich 側では単純反強磁性、Pd rich 側は

強磁性であると考えられる。一方 Pd と Pt の混晶では Pd rich で強磁性であり, Pt rich で cycloid 構造であると考えられる。以上の結果をまとめて図 5 に磁気転移温度の組成依存性を示す。

比熱測定から電子比熱係数の値はいずれの組成でも 20 から 25 mJ/mole-k² 程度であった。

4. 考察

4-1 磁気構造と交換相互作用

以上の様に UGe 系で遷移金属を Ni から Pd さらに Pt の変えると様々な磁気構造が現れた。いずれの磁気構造でも磁気モーメントはほぼ bc 面内にあり, これに対応して磁化測定において大きな異方性が観測された。全く異なる磁気構造が現れた理由は Heisenberg モデルにより第 3 最隣接ウランまでの交換相互作用 J_1 , J_2 及び J_3 を考えることにより説明された。すなわち遷移金属が変わると bc 面内の交換相互作用 J_2 及び J_3 のバランスが変わり, 強磁性, 単純反強磁性及び cycloid 構造が出現することがわかった。

UGe 系では遷移金属を変えても転移温度はあまり変わらなかった。その理由は以下のように考えられる。格子定数の a の値は遷移金属の組成にあまり依存しなかったことから示唆される様に, a 軸に沿った最隣接ウラン間の交換相互作用 J_1 は強磁性結合で, 遷移金属の組成に依らないと考えられる。その結果転移温度もまたあまり変化しないといえる。しかしながら Pt rich になると bc 面内の反強磁性相互作用の方が大きくなっている。

4-2 磁気構造と電気伝導

UPdGe における強磁性から反強磁性への移転に伴う電気抵抗の増大及び UPtGe における反強磁性転移に伴う電気抵抗の増大は長周期の磁気構造に伴う superzone の形成によるものであることが予想される。今後電気抵抗の異方性の測定などを行い, 磁気秩序に伴う電気抵抗の振る舞いを明らかにすべきである。

UPdGe における逐次磁気転移は交換相互作用と異方性エネルギー, フェルミ面にネスティングを起こそうとするバンド・エネルギー及びエントロピーの効果の微妙なバランスによると考えられる。

4-3 UGe における 5 f 電子の状態

UGe の磁性と伝導の性質は UTX 系の物質の中では最も局在的な振る舞いを示していると考えられる。しかしながら常磁性有効磁気モーメントの値は 2.5 から 3.0 μ_B 程度である。また秩序磁気モーメントの値は 0.8 から 1.4 μ_B で局在モデルによる値 (3.27 μ_B) よりも小さい。この原因としては 5 f 電子がバンドをはなしている可能性と 5 f 電子は局在しており結晶場の効果が大きいという可能性が考えられる。また電気抵抗に近藤的な振る舞いが観測されたことから近藤効果の可能性もある。一般にウラン化合物では 5 f 電子がバンドになっているか局在しているかを判定するのは難しいが, 一つの判定基準は結晶場によるレベル分裂が観測されるかどうかである。したがって中性子非弾性散乱の実験が望まれる。また光電子分光の実験も興味深

い。

5. まとめ

$\text{UNi}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Ge}$, $\text{UPd}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Ge}$ 多結晶並びに UTGe (T: Ni, Pd, Pt) の単結晶試料を作製し、結晶構造は TiNiSi 型であることを見いだした。さらに磁化, 中性子回折, 電気抵抗並びに比熱測定を行った。その結果 UNiGe では単純反強磁性 ($T_N=42\text{ K}$), UPdGe では高温側では sinusoidal 構造 ($T_N=50\text{ k}$) であり低温では強磁性 ($T_c=28\text{ k}$), UPtGe では cycloid 構造 ($T_N=50\text{ k}$) が観測された。いずれにおいても異方性がたいへん大きく, 磁気モーメントはほぼ bc 面内にあった。遷移金属を変えることにより全く異なる磁気構造が現れたが, これは bc 面内の交換相互作用のバランスが変化するとして Heisenberg モデルで説明された。電気抵抗の振る舞いから長周期の磁気構造に伴い superzone が形成されていることが予想される。今後中性子非弾性散乱などの実験を行い, この系における $5f$ 電子がバンドになってるか局在しているかをはっきりさせることが望まれる。

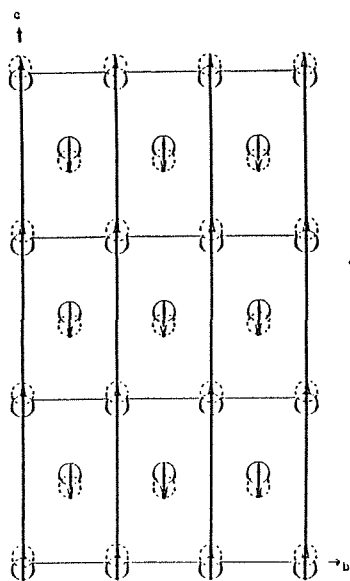


図1 UNiGe の磁気構造 (10 K)

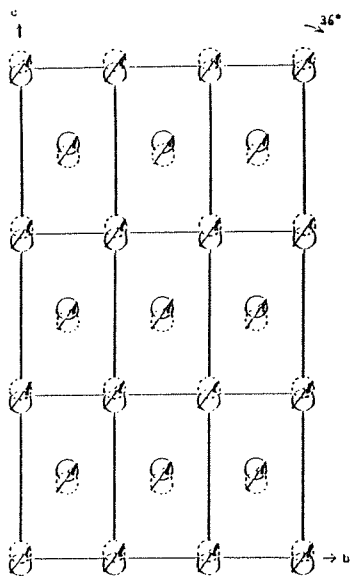


図2 UPdGe の磁気構造 (10 K)

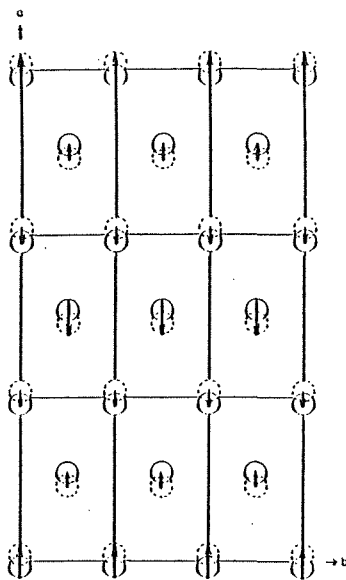


図3 UPdGe の磁気構造 (35 K)

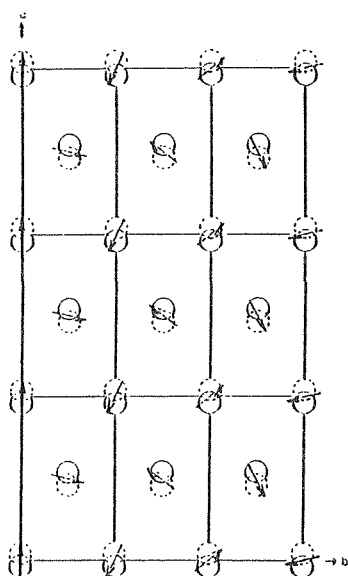


図4 UPtGe の磁気構造 (10 K)

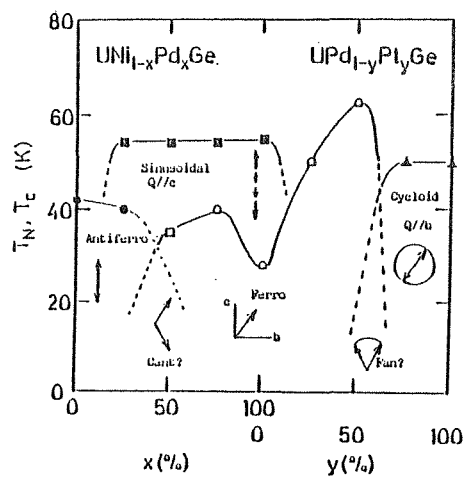


図5 UTGe 系の磁気転移温度の組成依存性

論文審査の結果の要旨

アクチナイド金属の物性は、不完全殻である 5 f 電子によって支配されているが、その波動関数の拡がりとはバンドモデルで記述される鉄族金属の 3 d 電子と局在モデルで記述される希土類金属の 4 f 電子の波動関数の中間に位置する。単体のウラン金属の物性はバンドモデルで説明されるがウラン金属間化合物には、遍歴的性質と局在的性質の中間で「重い電子系」に代表されるような興味ある物性を示すものが多く見出されている。本研究では、上述の条件に近い新しいウラン化合物 UTGe ($T=\text{Ni, Pd, Pt}$) を合成し、その物性を調べることで、この種の金属間化合物におけるウランの電子状態を解明することを目指している。

本研究では、 UTGe の単結晶を育成し、結晶構造が Ti Ni Si 型であることを決定した後、磁気測定及び中性子線回折によって、これらの化合物が約 50 K 以下で磁気整列することとその磁気構造を明らかにした。即ち、 UNiGe は Collinear な単純反強磁性構造、 UPdGe は低温では強磁性、高温で c 軸に伝播ベクトルをもつ Sinusoidal 反強磁性構造、また UPtGe は b 軸方向に伝播ベクトルをもつ Cycloidal 反強磁性構造をとることを示した。このような多様な磁気構造を近接ウラン原子間の交換相互作用による分子場近似によって統一的に説明した。更に、これらの化合物の混晶系の結晶を作成し、その磁性の変化と原子間距離の変化からウラン原子間に効く交換相互作用がウラン原子間距離及び遷移金属の種類によって変化することを示した。この系の磁気整列状態においては、ウランは $0.8\sim 1.4 \mu_B$ の磁気モーメントをもつが、これは局在モデルによる値 $3.2 \mu_B$ に比してかなり小さい結果である。更に、この系では磁気モーメントが bc 面を磁気容易面とする強い XY 型磁気異方性をもつことを示す興味ある結果である。 UPdGe 及び UPtGe に見られる長周期磁気構造は電気抵抗の測定結果と併せて考察すると、フェルミ面の nesting と関連していると予想できる。

以上のように、本研究では新しいウラン化合物 UTGe ($T=\text{Ni, Pd, Pt}$) について多くの実験事実を明らかにした。ウランの磁気モーメントの大きさが直接説明できるモデルを提唱することはできなかったが、本研究で明らかにされた知見は今後のウラン化合物の研究の基礎として重要な結果を与えている。これらの結果は川又修一が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって川又修一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。